
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2001-232195**(43)Date of publication of
application : **28.08.2001**

(51)Int.Cl.

B01J 23/58
B01D 53/94
B01J 23/02
B01J 23/04
B01J 23/08
B01J 23/14
B01J 23/18
B01J 23/22
B01J 23/34
B01J 23/62
B01J 23/64
B01J 23/652
B01J 27/055
B01J 27/057
B01J 27/08
B01J 27/10
B01J 27/13
B01J 27/138
B01J 27/14
B01J 27/185
B01J 35/04

(21)Application
number : **2000-136287**(71)
Applicant : **NGK INSULATORS LTD**(22)Date of filing : **09.05.2000**(72)
Inventor : **NODA NAOMI
SUZUKI JUNICHI
HARADA SETSU**

(30)Priority

Priority
number : **11359576** Priority
date : **17.12.1999** Priority
country : **JP**

(54) CATALYST BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst body obtained by supporting a catalyst layer containing an alkali metal or an alkaline earth metal on a carrier and usable over a long period of time because the deterioration of the carrier with the alkali metal or the alkaline earth metal is prevented.

SOLUTION: In this catalyst body obtained by supporting a catalyst layer containing an alkali metal and/or an alkaline earth metal on a carrier, a material which reacts more preferentially with the alkali metal and/or the alkaline earth metal than the principal constituent material of the carrier is allowed to exist in the catalyst body.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-232195

(P2001-232195A)

(43) 公開日 平成13年 8 月28日 (2001. 8. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/58	Z A B	B 0 1 J 23/58	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		23/02	Z A B A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/02	Z A B	23/04	A
23/04		23/08	A
23/08		23/14	A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-136287 (P2000-136287)

(22) 出願日 平成12年 5 月 9 日 (2000. 5. 9)

(31) 優先権主張番号 特願平11-359576

(32) 優先日 平成11年12月17日 (1999. 12. 17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町 2 番56号

(72) 発明者 野田 直美

愛知県名古屋市長瀬区須田町 2 番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 鈴木 純一

愛知県名古屋市長瀬区須田町 2 番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒体

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ金属やアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体であって、前記アルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化を防止し、長期使用を可能にしたものを提供する。

【解決手段】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体において、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を、前記触媒体内に存在させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体において、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を、前記触媒体内に存在させたことを特徴とする触媒体。

【請求項 2】 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質が、B、Al、Si、P、S、Cl、Ti、V、Cr、Mn、Ga、Ge、As、Se、Br、Zr、Mo、Sn、Sb、I 及び W よりなる群から選ばれた少なくとも一種の物質である請求項 1 記載の触媒体。

【請求項 3】 前記触媒層中に、Pt、Pd 及び Rh の内の少なくとも一種の貴金属が含有された請求項 1 記載の触媒体。

【請求項 4】 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を、前記担体内に存在させた請求項 1 記載の触媒体。

【請求項 5】 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を、前記触媒層中に存在させた請求項 1 記載の触媒体。

【請求項 6】 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を含む層を、前記担体と前記触媒層との間に形成した請求項 1 記載の触媒体。

【請求項 7】 前記担体がハニカム担体である請求項 1 記載の触媒体。

【請求項 8】 前記担体の主要構成材料がコーゼライトである請求項 1 記載の触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排ガス浄化用の NO_x 吸蔵触媒に代表されるアルカリ金属やアルカリ土類金属、特に Li、Na、K、Ca を含有する触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、排ガス規制が強化される中、リーンバーンエンジンや直噴エンジンなどの普及に伴い、リーン雰囲気下で、排ガス中の NO_x を効果的に浄化できる NO_x 吸蔵触媒が実用化された。NO_x 吸蔵触媒に用いられる NO_x 吸蔵成分としては、K、Na、Li、Cs 等のアルカリ金属、Ba、Ca 等のアルカリ土類金属、La、Y 等の希土類などが知られており、特に Ba は NO_x 吸蔵触媒の実用化当初より広く使用されている。また、最近では、高温度域での NO_x 吸蔵能に優れた K の添加が試みられつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、NO_x 吸

蔵触媒は、通常、前記 NO_x 吸蔵成分を含む触媒層を、コーゼライトのような酸化物系セラミックス材料や Fe-Cr-Al 合金のような金属材料からなる担体に担持して構成されるが、これらの担体は、排ガスの高温下で活性となったアルカリ金属や一部のアルカリ土類金属、とりわけ Li、Na、K、Ca に腐食され、劣化しやすいという問題がある。特に、酸化物系セラミックス材料で構成されているコーゼライト担体は、前記アルカリ金属等と反応してクラックが発生する等、問題が深刻である。

【0004】 本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、NO_x 吸蔵触媒のようなアルカリ金属やアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体であって、前記アルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化を防止し、長期使用を可能にしたものを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体において、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を、前記触媒体内に存在させたことを特徴とする触媒体、が提供される。

【0006】 なお、本発明で言う「反応」とは、純粋に「化学反応」の意味に限定されず、一方の作用により他方に何らかの影響を与える、或いは双方が相互作用し合う状態を含む。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明においては、触媒成分として用いるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と反応しやすく、担体の主要構成材料よりもこれらと優先的に反応する物質（以下、このような物質を「アンカー物質」と呼ぶ。）を、触媒体内に予め共存させておく。このようにしておくことにより、触媒体が使用中に高温に晒されても、触媒層中のアルカリ金属やアルカリ土類金属は優先的にアンカー物質と反応し、担体との反応が抑えられるため、結果的に担体の劣化が抑止される。

【0008】 触媒成分として用いるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の中でも、Li、Na、K、Ca が特に担体を劣化させるので、これらが用いられる場合には、これらと優先的に反応する物質をアンカー物質として使用するのが好ましい。具体的には、担体の材質にもよるが、B、Al、Si、P、S、Cl、Ti、V、Cr、Mn、Ga、Ge、As、Se、Br、Zr、Mo、Sn、Sb、I、W 等が挙げられる。

【0009】 これらの内、非毒性及び汎用性の観点からは、B、Al、Si、P、S、Ti、Cr、Mn、Br、Zr、Mo、Sn、I 及び W が好ましく、更に、K との反応性の観点からは、Si、P、Ti、Cr、Mo

及びWが好ましい。SiとPは担体強度維持の観点で最も好ましいが、Pは、Kと反応しやすい性質を持つ一方、貴金属成分にとっては被毒物質でもあるため、触媒層に貴金属成分が含まれる場合には、後に述べる配置方法などを適宜選択することにより、被毒が起こりにくい工夫をすることが好ましい。Ti、Cr、Mo及びWは、自動車排ガス浄化の用途では馴染みがないが、一般には触媒成分として用いられる物質であり、アルカリ金属やアルカリ土類金属の触媒作用に対する悪影響の懸念が少ないため、より好適なアンカー物質である。なお、これらのアンカー物質は、単独で添加してもよいし、複数種を組み合わせることで添加してもよい。

【0010】アンカー物質を添加する時の形態は特に限られず、単体で取り扱うことができる物もあるが、通常は、他元素との化合物を使用する。具体的には、添加手法との関係により、例えば、固体（粉末）として添加する場合には酸化物等、液体（溶液）として添加する場合には硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、塩化物、アンモニウム塩、有機酸塩等の各種溶液が適宜用いられ、中でも、焼成等の処理により、目的とするアンカー物質と酸素以外に触媒体内に残留しないような形態の物が好適に用いられる。例えば、アンカー物質としてPを用いる場合には H_3PO_4 、Siを用いる場合にはシカゾル等が安価であり、工業的に好ましい。また、 $TiSi_2$ など2種類以上のアンカー物質の複合物も好適に用いられる。アンカー物質を触媒体に配置する方法としては以下のような方法が挙げられる。

【0011】[アンカー物質を担体内に配置する方法]：この配置方法は、担体が多孔質である場合に、好適に用いることができる。具体的な手法としては、一種以上のアンカー物質を含む、比較的粘性の低い溶液に担体を浸漬することにより、同溶液を担体内部へ浸透させ、担体内にアンカー物質を配置する。また、担体を作製する段階で、予め担体内にアンカー物質を添加しておくという手法も好ましい。その場合、アンカー物質は、溶液の形で添加しても、酸化物をはじめとする固体（粉末）の形で添加してもよい。

【0012】[アンカー物質を触媒層内に配置する方法]：この配置方法は、担体が多孔質であるか否かに関係なく実施可能である。様々な手法が可能であり、一部を以下に列挙するが、それらに限定されるものではない。

【0013】(1) 担体に触媒層を担持した後、得られた触媒付担体を、一種以上のアンカー物質を含む溶液に含浸する手法。この手法では、アンカー物質が表面から触媒層内に拡散していくので、結果的にアンカー物質が表面近傍に偏在しやすいというデメリットがあるが、一方で、簡便なプロセスで済むというメリットもある。また、触媒層の厚さや緻密さによっては、アンカー物質が担体内部にまで到達する可能性もある。

【0014】(2) 触媒層を構成する材料の一種あるいは複数種に、一種以上のアンカー物質をブレドープした後、担体に被覆担持する手法。この手法においては、ブレドープを、アンカー物質単独で行っても、他の触媒層構成材料と一緒にしてもよく、それにより、更に次の(a)～(e)のような各種手法が可能である。

【0015】(a) $\gamma-Al_2O_3$ に代表される耐熱性無機酸化物に、 NO_x 吸蔵成分とアンカー物質と貴金属とを含む溶液を用いて、同時にブレドープする手法。通常、 NO_x 吸蔵触媒においては、触媒成分を高分散に担持するため、 $\gamma-Al_2O_3$ のような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物が触媒層の構成成分として用いられる。また、触媒層中に含有される触媒成分として、アルカリ金属やアルカリ土類金属といった NO_x 吸蔵成分の他に、これらが NO_x を吸蔵するに先立って排ガス中のNOと O_2 とを反応させて NO_x を発生させたり、一旦吸蔵された NO_x が放出された際に、その NO_x を排ガス中の可燃成分と反応させて無害化させたりするため、Pt、Pd、Rhといった貴金属が使用される。この手法では、 NO_x 吸蔵成分であるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と、前記のような貴金属と、アンカー物質とを含む溶液中に、耐熱性無機酸化物を加えて混合し、その後焼成するなどして、耐熱性無機酸化物に NO_x 吸蔵成分、アンカー物質及び貴金属を固定する。

【0016】(b) $\gamma-Al_2O_3$ に代表される耐熱性無機酸化物に、 NO_x 吸蔵成分を含む溶液、アンカー物質を含む溶液、貴金属を含む溶液を順にブレドープする手法。順序は、特に制限されないが、例えば、貴金属については、最初にブレドープすれば、耐熱性無機酸化物の高比表面積を最も有効活用して貴金属を高分散させることができる一方で、最後にブレドープすれば、触媒体に流入してきた NO_x が最初に吸着する貴金属サイトを、最も接触効率の良い最表面に設けることができるというメリットがある。何れの順序でブレドープする場合にも、ブレドープ毎に焼成工程を実施するなどして、ブレドープ物質を固定する方が、次工程での再溶出のリスクが少なく良い。 NO_x 吸蔵成分、アンカー物質、貴金属を複数種用いる場合には、同時にブレドープしてもよく、順次ブレドープ工程を設けてもよい。

【0017】(c) 前記(a)と(b)との中間的手法として、 NO_x 吸蔵成分、アンカー物質、及び貴金属の内、何れかを組み合わせて一緒にブレドープしたり、ブレドープ順序を設けたりする手法。

【0018】(d) 耐熱性無機酸化物に NO_x 吸蔵成分をブレドープしたもの、アンカー物質をブレドープしたもの、貴金属をブレドープしたものを別個に用意し、それらを混合して、あるいは順次層状に、担体に担持する手法。

【0019】(e) 前記(a)と(d)との中間的手法として、 NO_x 吸蔵成分、アンカー物質及び貴金属の

内、何れかを組み合わせて同一の耐熱性無機酸化物にブレドープしたり、別々の耐熱性無機酸化物にブレドープしたりする手法。 NO_x 吸蔵成分、アンカー物質、貴金属を複数種用いる場合には、複数種をまとめてブレドープしてもよく、更に、別々の耐熱性無機酸化物にブレドープしてもよい。また、この手法は、前記(c)の手法と適宜組み合わせて用いることもできる。

【0020】なお、前記(a)～(c)何れの手法においても、ブレドープされる対象となる耐熱性無機酸化物は Al_2O_3 に限られず、例えば、自動車排ガス浄化用触媒によく用いられる CeO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 やそれ等の複合酸化物でもよく、それらと Al_2O_3 との複合酸化物でもよい。また、 NO_x 吸蔵成分やアンカー物質を酸化物等の粉末の形でスラリーに添加する場合には、例えば、 NO_x 吸蔵成分の酸化物にアンカー物質や貴金属を含む溶液を用いてブレドープするなど、前記のような耐熱性無機酸化物を介さず、相互にブレドープし合ってもよい。

【0021】(3)一種以上のアンカー物質を含む物質を、直接 NO_x 吸蔵成分のスラリーに混ぜて、担体に被覆担持する手法。アンカー物質を含む物質としては、アンカー物質の酸化物やその他化合物などの固体でもよいし、溶液などの液体でもよい。

【0022】[アンカー物質を含む層を、担体と触媒層との間に形成する方法]：触媒層内にアンカー物質を配置する場合同様、担体が多孔質であるか否かは特に制限されないが、極端に高气孔率な場合には、アンカー物質を含む中間層を担体と触媒層と間に薄く形成することが困難となる。具体的な手法としては、ゾルなどを利用して、アンカー物質を含む比較的粘性の高い溶液を調製し、同溶液に担体を浸漬することによって中間層を設けてもよく、あるいは前記アンカー物質を触媒層内に配置する方法を応用して、耐熱性無機酸化物等とアンカー物質とを含む中間層を設けてもよい。他にも、アンカー物質の酸化物等を直接スラリー化して担持することにより中間層を形成することも好ましいし、更に、スラリー化の際、アンカー物質のゾルを添加する手法も、均質な中間層を形成しやすく、非常に好ましい。手法はこれらに限られないが、何れの場合にも、中間層形成の段階で一度乾燥及び／又は焼成するなどして同中間層を固定し、その上にあらためて NO_x 吸蔵触媒層を設けることが好ましい。

【0023】なお、前述の何れの配置手法の場合にも、含浸、ブレドープ、被覆担持等は、その都度、固定化の目的で、乾燥及び／又は焼成することが好ましい。焼成によって固定化する場合には、その焼成温度を $500\sim 800^\circ\text{C}$ の範囲内とすることが好ましい。また、同種又は異種のアンカー物質を、複数の配置手法を組み合わせる複合的に触媒体内に存在させると、担体劣化抑止効果が一層高められ好ましい。例えば、Tiを触媒層内

に配置及び／又はSiを含むゼオライトを中間層として配置し、かつ、担体内にはSi及び／又はPを配置しておくことも好適な複合例である。

【0024】本発明の触媒体に用いられる担体の形状は、特に限定されず、モノリスハニカム、ベレット、ビーズ、リング等、何れの形状の担体を用いた場合にも前述のような劣化抑止効果が得られるが、中でも、薄い隔壁で仕切られた多数の貫通孔(セル)で構成されるハニカム形状の担体(ハニカム担体)を用いた場合に、最も効果が大きい。

【0025】ハニカム担体の材質としては、コーゼライト、ムライト、アルミナ等のセラミックス質のもの、Fe-Cr-Al合金等の耐熱性ステンレス鋼よりなるフォイル型の金属質のもの、粉末冶金を利用してハニカム構造に成形したもの等に、好適に適用できるが、中でもLi、Na、K、Caと反応しやすいコーゼライトからなる担体を用いた場合に、最も劣化抑止効果が大きい。

【0026】ハニカム担体の貫通孔形状(セル形状)は、円形、多角形、コルゲート型等の任意の形状でよい。また、ハニカム担体の外形は設置する排気系の内形状に適した所定形状に形成されたものでよい。

【0027】ハニカム担体のセル密度も特に限定されないが、 $6\sim 1500$ セル/インチ²($0.9\sim 233$ セル/ cm^2)の範囲のセル密度であることが、触媒担体としては好ましい。また、隔壁の厚さは、 $20\sim 2000\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。 $20\sim 2000\mu\text{m}$ の薄壁の場合、触媒層から担体壁厚の中心までアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の拡散が容易であるため、本発明の必要性が高く、劣化抑止効果も大きい。

【0028】触媒体内に存在させるアンカー物質の量は、共存するLi、K、Na、Ca等のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と反応して化合物を生成する当量を基準として、その $0.05\sim 10$ 倍の範囲とすることが好ましく、更に $0.1\sim 5$ 倍の範囲とすると一層好ましい。この場合、共存するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の量は、触媒体単位体積当たりで判断するのが妥当である。 0.05 倍未満では担体劣化抑止効果が無く、 10 倍を超えると効果が頭打ちとなる。また、 0.1 倍未満では担体劣化抑止効果が小さく、 5 倍を超えると効果の割に高コストとなる。また、アンカー物質の絶対量としては、アンカー物質元素基準で、触媒体単位体積当たり $0.5\sim 100\text{g/L}$ が好ましい。 0.5g/L 未満では担体劣化抑止効果が小さく、 100g/L を超えて NO_x 吸蔵触媒と同一担体に担持すると、ハニカム担体を用いた場合にはセルの目詰まりが懸念される。なお、担体劣化抑止効果、コスト、担持性等の総合的な観点からは、触媒体単位体積当たり $2\sim 60\text{g/L}$ とすることがより好ましく、 $10\sim 50\text{g/L}$ とすることが更に好ましい。

【0029】 本発明の触媒体は、別の構成成分からなる NO_x 吸蔵触媒材、三元触媒に代表される別種の触媒材、助触媒材、HC吸着材等、排ガス系に適用される他の浄化材と同時に適用することもできる。その場合、本発明の触媒体の触媒層にそれ等を混在させてもよく、また、層状に重ねて担持してもよい。更に、別個体として用意されたそれらと、排気系内で適宜組み合わせる用いてもよい。

【0030】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0031】 [NO_x 吸蔵触媒ウォッシュコート用スラリーの調製]

(K触媒スラリー) 市販の $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(比表面積: $200\text{m}^2/\text{g}$)を、 $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ 水溶液と KNO_3 水溶液とを混合した溶液に浸漬し、ポットミルにて2時間攪拌した後、水分を蒸発乾固させ、乾式解砕して 600°C で3時間電気炉焼成した。こうして得られた $(\text{Pt}+\text{K})$ -predoped $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末に、 Al_2O_3 ゾルと水分を添加し、再びポットミルにて湿式粉碎することにより、ウォッシュコート用スラリーを調製した。 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ とPt及びKとの量関係は、ハニカム担体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、K触媒担持量が 100g/L (ハニカム体積あたり)である場合に、Ptが $30\text{g/cft}(1.06\text{g/L})$ (ハニカム体積あたり、Pt元素ベースの重量)、Kが 20g/L (ハニカム体積あたり、K元素ベースの重量)となるよう、混合浸漬の段階で調整した。 Al_2O_3 ゾルの添加量は、その固形分が、 Al_2O_3 換算で、全 Al_2O_3 の5重量%となる量とし、水分についてはスラリーがウォッシュコートしやすい粘性となるよう、適宜添加した。

【0032】 (Na触媒スラリー) KNO_3 水溶液に代えて NaNO_3 水溶液を用い、Na量を 11.8g/L に設定した以外は、前記K触媒スラリーと同様にして、Na触媒スラリーを調製した。

【0033】 (Li触媒スラリー) KNO_3 水溶液に代えて LiNO_3 水溶液を用い、Li量を 3.6g/L に設定した以外は、K触媒スラリーと同様にして、Li触媒スラリーを調製した。

【0034】 [サンプル調製]

(実施例1) 先ず、コーゼライトハニカム担体(隔壁厚: $6\text{mil}(0.15\text{mm})$ 、セル密度: $400\text{cps}(62\text{セル}/\text{cm}^2)$ 、気孔率30%)を、 H_3PO_4 水溶液に浸漬した。担体が多孔質であるため、 H_3PO_4 水溶液はセル壁内部へ浸透した。セル内の余分な液を吹き払った後、担体を乾燥した。 H_3PO_4 の担持量は、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の

0.67倍となるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足である場合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたハニカム体を電気炉にて 700°C で1時間焼成した。焼成後、このハニカム体に、前記K触媒スラリー(以降、「前記K触媒スラリー」とは、前述の[NO_x 吸蔵触媒ウォッシュコート用スラリーの調製]にて説明した、当初のスラリー(調製に変更を加えていないスラリー)を指すものとする。)をウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が 100g/L となるまで、必要に応じて繰り返した。その後、再び電気炉にて 600°C で1時間焼成し、 NO_x 吸蔵触媒体1を得た。

【0035】 (実施例2) H_3PO_4 水溶液の代わりに $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 水溶液を用いたこと、 $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのTi元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.1倍になるよう調整したこと、及び $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 水溶液を浸漬して乾燥した後、 700°C で1時間焼成したこと以外は、前記実施例1と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体2を得た。

【0036】 (実施例3) 前記実施例1で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体に、 TiO_2 ゾルと TiO_2 粉末とを混合して得たスラリーを、ウォッシュコートして乾燥した。 TiO_2 の担持量は、ハニカム担体単位体積あたりのTi元素のモル数が(TiO_2 ゾルに由来するものと TiO_2 粉末に由来するものと両方合わせて)、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数と等量になるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足である場合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたハニカム体を電気炉にて 700°C で1時間焼成して TiO_2 中間層を形成した。焼成後、このハニカム体に、前記K触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が 100g/L となるまで、必要に応じて繰り返した。その後、再び電気炉にて 600°C で1時間焼成し、 NO_x 吸蔵触媒体3を得た。

【0037】 (実施例4) 前記K触媒スラリーに代えて、前記Na触媒スラリーを用いる以外は、実施例3と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体4を得た。

【0038】 (実施例5) 前記K触媒スラリーに代えて、前記Li触媒スラリーを用いる以外は、実施例3と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体5を得た。

【0039】 (実施例6) 前記K触媒スラリーの調製法で、 Al_2O_3 ゾルに代えて TiO_2 ゾルを用い、後は同様にK触媒スラリーを調製した。 TiO_2 ゾルの添加量は、後にウォッシュコート担持する際、ハニカム担体単位体積あたりのTi元素のモル数が、K元素のモル数と等量になるよう調整した。前記実施例1で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体に、得られたスラリーを

ウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返し、その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO_x吸蔵触媒体6を得た。

【0040】(実施例7)前記K触媒スラリー調製法で、(NH₄)₂Pt(NO₃)₆水溶液とKNO₃水溶液を混合する際、(NH₄)₂[TiO(C₂O₄)₂]水溶液も同時に混合することにより、(Pt+K+Ti)-predoped γ -Al₂O₃粉末からなるK触媒スラリーを得た。この際、 γ -Al₂O₃とPt、K及びTiとの量関係は、ハニカム担体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、K触媒担持量が100g/L(ハニカム体積あたり)である場合に、Ptが30g/cft(1.06g/L)(ハニカム体積あたり、Pt元素ベースの重量)、Kが20g/L(ハニカム体積あたり、K元素ベースの重量)、Tiについては、Ti元素のモル数がK元素のモル数と等量になるよう、混合浸漬の段階で調整した。前記実施例1で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体に、得られたスラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返し、その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO_x吸蔵触媒体7を得た。

【0041】(実施例8)前記K触媒スラリー調製法で得られたK触媒スラリーに、TiO₂粉末を添加した。添加量は、ハニカム担体単位体積あたりのTi元素のモル数が、K元素のモル数と等量になるよう調整した。前記実施例1で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体に、得られたスラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が、元々の成分で100g/L(+添加TiO₂粉分)となるまで、必要に応じて繰り返し、その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO_x吸蔵触媒体8を得た。

【0042】(実施例9)TiO₂粉末の添加量を、ハニカム担体単位体積あたりのTi元素のモル数が、K元素のモル数の0.1倍になるよう調整した以外は、前記実施例8と同様にして、NO_x吸蔵触媒体9を得た。

【0043】(実施例10)(NH₄)₂[TiO(C₂O₄)₂]水溶液の代わりにCr(NO₃)₃水溶液を用いたこと、及びCr(NO₃)₃の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのCr元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.1倍になるよう調整したこと以外は、前記実施例2と同様にして、NO_x吸蔵触媒体10を得た。

【0044】(実施例11)担体として、コーゼライトハニカム担体に代えて、メタルハニカム担体(Fe-Cr-Al系メタルフォイル製、隔壁厚:2mil(0.05mm)、セル密度:370cps(57.5セル/cm²))を用いた以外は、前記実施例3と同様にして、NO_x吸蔵触媒体11を得た。

【0045】(実施例12)H₃PO₄の担持量を、ハニ

カム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の2.21倍となるよう調整した以外は、前記実施例1と同様にして、NO_x吸蔵触媒体12を得た。

【0046】(実施例13)H₃PO₄の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の1.52倍となるよう調整した以外は、前記実施例1と同様にして、NO_x吸蔵触媒体13を得た。

【0047】(実施例14)H₃PO₄の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の1.24倍となるよう調整した以外は、前記実施例1と同様にして、NO_x吸蔵触媒体14を得た。

【0048】(実施例15)H₃PO₄の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.14倍となるよう調整した以外は、前記実施例1と同様にして、NO_x吸蔵触媒体15を得た。

【0049】(実施例16)H₃PO₄の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.028倍となるよう調整した以外は、前記実施例1と同様にして、NO_x吸蔵触媒体16を得た。

【0050】(実施例17)H₃PO₄水溶液の代わりにシリカゾルを用いたこと、及びシリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのSi元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の2.61倍になるよう調整したこと以外は、前記実施例1と同様にして、NO_x吸蔵触媒体17を得た。

【0051】(実施例18)シリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのSi元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の1.79倍となるよう調整した以外は、前記実施例17と同様にして、NO_x吸蔵触媒体18を得た。

【0052】(実施例19)シリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのSi元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の1.46倍となるよう調整した以外は、前記実施例17と同様にして、NO_x吸蔵触媒体19を得た。

【0053】(実施例20)シリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのSi元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.79倍となるよう調整した以外は、前記実施例17と同様にして、NO_x吸蔵触媒体20を得た。

【0054】(実施例21)シリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのSi元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.16倍となるよう調整した以外は、前記実施

例 17 と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体 21 を得た。

【0055】(実施例 22) シリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりの Si 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 0.033 倍となるよう調整した以外は、前記実施例 17 と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体 22 を得た。

【0056】(実施例 23) $(\text{NH}_4)_2[\text{T i O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりの T i 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数と等量になるよう調整した 10 こと以外は、前記実施例 2 と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体 23 を得た。

【0057】(実施例 24) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりの Cr 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数と等量になるよう調整したこと以外は、前記実施例 10 と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体 24 を得た。

【0058】(実施例 25) 前記 K 触媒スラリー調製法で、 $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ 水溶液と KNO_3 水溶液を混合する際、 H_3PO_4 水溶液も同時に混合することにより、 $(\text{Pt} + \text{K} + \text{P})$ -predoped $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末からなる K 触媒スラリーを得た。この際、 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ と Pt 、 K 及び P との量関係は、ハニカム担体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、 K 触媒担持量が 100 g/L (ハニカム体積あたり) である場合に、 Pt が 30 g/cft (1.06 g/L) (ハニカム体積あたり、 Pt 元素ベースの重量)、 K が 20 g/L (ハニカム体積あたり、 K 元素ベースの重量)、 P については、 P 元素のモル数が K 元素のモル数の 1.24 倍になるよう、混合浸漬の段階で調整した。前記実施例 1 で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体に、得られたスラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、 K 触媒担持量が 100 g/L となるまで、必要に応じて繰り返し、その後、電気炉にて 600°C で 1 時間焼成して、 NO_x 吸蔵触媒体 25 を得た。

【0059】(実施例 26) 前記 K 触媒スラリーの調製法で、 Al_2O_3 ゾルに代えて SiO_2 ゾルを用い、後は同様に K 触媒スラリーを調製した。 SiO_2 ゾルの添加量は、後にウォッシュコート担持する際、ハニカム担体単位体積あたりの Si 元素のモル数が、 K 元素のモル数の 1.46 倍になるよう調整した。前記実施例 1 で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体に、得られたスラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、 K 触媒担持量が 100 g/L となるまで、必要に応じて繰り返し、その後、電気炉にて 600°C で 1 時間焼成して、 NO_x 吸蔵触媒体 26 を得た。

【0060】(実施例 27) 先ず、前記実施例 1 で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体を、 H_3PO_4 水溶液に浸漬した。担体が多孔質であるため、 H_3PO_4 水溶液はセル壁内部へ浸透した。セル内の余分な液を吹き

払った後、担体を乾燥した。 H_3PO_4 の担持量は、ハニカム担体単位体積あたりの P 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 1.24 倍となるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足である場合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたハニカム体を電気炉にて 700°C で 1 時間焼成した。焼成後、このハニカム体に、前記実施例 6 で得られたスラリーと同じスラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、 K 触媒担持量が 100 g/L となるまで、必要に応じて繰り返した。その後、再び電気炉にて 600°C で 1 時間焼成し、 NO_x 吸蔵触媒体 27 を得た。

【0061】(実施例 28) 先ず、前記実施例 1 で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体を、 H_3PO_4 水溶液に浸漬した。担体が多孔質であるため、 H_3PO_4 水溶液はセル壁内部へ浸透した。セル内の余分な液を吹き払った後、担体を乾燥した。 H_3PO_4 の担持量は、ハニカム担体単位体積あたりの P 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 1.24 倍となるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足である場合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたハニカム体を電気炉にて 700°C で 1 時間焼成した。焼成後、このハニカム体に、ゼオライトとシリカゾルとを混合して得たスラリーをウォッシュコートして乾燥した。 SiO_2 の担持量は、ハニカム担体単位体積あたりの Si 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 1.46 倍となるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足である場合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたハニカム体を電気炉にて 700°C で 1 時間焼成した。焼成後、このハニカム体に、前記 K 触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、 K 触媒担持量が 100 g/L となるまで、必要に応じて繰り返した。その後、再び電気炉にて 600°C で 1 時間焼成し、 NO_x 吸蔵触媒体 28 を得た。

【0062】(実施例 29) H_3PO_4 の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりの P 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 0.14 倍となるよう調整した以外は、前記実施例 27 と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体 29 を得た。

【0063】(実施例 30) H_3PO_4 の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりの P 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 0.14 倍となるよう調整した以外は、前記実施例 28 と同様にして、 NO_x 吸蔵触媒体 30 を得た。

【0064】(実施例 31) H_3PO_4 の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりの P 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 0.0028 倍となるよう調整した以外は、前記実施

例1と同様にして、NO_x吸蔵触媒体31を得た。

【0065】(実施例32)シリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのSi元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.0033倍となるよう調整した以外は、前記実施例17と同様にして、NO_x吸蔵触媒体32を得た。

【0066】(比較例1)前記実施例1で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体に、前記K触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量

が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO_x吸蔵触媒体33を得た。

【0067】(比較例2)前記実施例1で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体に、前記Na触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、Na触媒担持量

が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO_x吸蔵触媒体34を得た。

【0068】(比較例3)前記実施例1で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体に、前記Li触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、Li触媒担持量

が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO_x吸蔵触媒体35を得た。

【0069】(比較例4)前記実施例11で用いたのと同じメタルハニカム担体に、前記K触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO_x吸蔵触媒体36を得た。

【0070】[耐久試験]前述のようにして得られたNO_x吸蔵触媒体1~36を、電気炉にて、水分を10%共存させながら、850℃で30時間加速耐久した。また、参考として、何も担持しないコーゼライトハニカム担体を、同様に加速耐久した。

【0071】[担体劣化抑止効果評価]NO_x吸蔵触媒体1~36について、電子顕微鏡による微構造観察にて、耐久試験後の担体のクラック発生の有無、多少を調査した。更に、コーゼライトハニカム担体を使用したものについては初期及び耐久試験後の抗折強度、メタルハニカム担体を使用したものについては同じく初期及び耐久試験後のフォイル平板の引張強度を比較検討した。それらの結果を下表にまとめた。

【0072】
[表1]

た。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO_x吸蔵触媒体35を得た。

【0069】(比較例4)前記実施例11で用いたのと同じメタルハニカム担体に、前記K触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO_x吸蔵触媒体36を得た。

【0070】[耐久試験]前述のようにして得られたNO_x吸蔵触媒体1~36を、電気炉にて、水分を10%共存させながら、850℃で30時間加速耐久した。また、参考として、何も担持しないコーゼライトハニカム担体を、同様に加速耐久した。

【0071】[担体劣化抑止効果評価]NO_x吸蔵触媒体1~36について、電子顕微鏡による微構造観察にて、耐久試験後の担体のクラック発生の有無、多少を調査した。更に、コーゼライトハニカム担体を使用したものについては初期及び耐久試験後の抗折強度、メタルハニカム担体を使用したものについては同じく初期及び耐久試験後のフォイル平板の引張強度を比較検討した。それらの結果を下表にまとめた。

【0072】

[表1]

	ハニカム基材 の種類	NO _x 吸着地味 成分の種類	アンカー物質 の種類	アンカー物質 の存在位置	アンカー物質の添加量		クラック の発生	強度の 低下%
					ハニカム単位体 積当たりの重量 (単位: g/cm ³)	アンカー物質のK に対するモル比 (元素ベース)*		
NO _x 吸着地味1	コーゼライト	K	P	主セル壁内	24.1g/L	0.67倍	無	16%
NO _x 吸着地味2	コーゼライト	K	Ti	主セル壁内	40.7g/L	0.1倍	少	87%
NO _x 吸着地味3	コーゼライト	K	Ti	主セル壁と隔壁の間	40.7g/L	1倍	値	24%
NO _x 吸着地味4	コーゼライト	Na	Ti	主セル壁と隔壁の間	40.7g/L	1倍	値	30%
NO _x 吸着地味5	コーゼライト	Li	Ti	主セル壁と隔壁の間	40.7g/L	1倍	値	31%
NO _x 吸着地味6	コーゼライト	K	Ti	主隔壁中	40.7g/L	1倍	値	32%
NO _x 吸着地味7	コーゼライト	K	Ti	主隔壁中	40.7g/L	1倍	値	28%
NO _x 吸着地味8	コーゼライト	K	Ti	主隔壁中	40.7g/L	1倍	値	30%
NO _x 吸着地味9	コーゼライト	K	Ti	主隔壁中	40.7g/L	0.1倍	少	30%
NO _x 吸着地味10	コーゼライト	K	Cr	主セル壁内	38.8g/L	0.1倍	少	88%
NO _x 吸着地味11	メタル	K	Ti	主セル壁と隔壁の間	40.7g/L	1倍	値	10%
NO _x 吸着地味12	コーゼライト	K	P	主セル壁内	80.0g/L	2.21倍	無	11%
NO _x 吸着地味13	コーゼライト	K	P	主セル壁内	55.0g/L	1.52倍	無	9%
NO _x 吸着地味14	コーゼライト	K	P	主セル壁内	45.0g/L	1.24倍	無	8%
NO _x 吸着地味15	コーゼライト	K	P	主セル壁内	50.0g/L	0.14倍	無	23%
NO _x 吸着地味16	コーゼライト	K	P	主セル壁内	10.0g/L	0.028倍	無	40%
NO _x 吸着地味17	コーゼライト	K	Si	主セル壁内	80.0g/L	2.61倍	無	9%
NO _x 吸着地味18	コーゼライト	K	Si	主セル壁内	55.0g/L	1.79倍	無	10%
NO _x 吸着地味19	コーゼライト	K	Si	主セル壁内	45.0g/L	1.46倍	無	11%
NO _x 吸着地味20	コーゼライト	K	Si	主セル壁内	24.1g/L	0.79倍	無	27%

*1: 焼成直後の重量差より算出した。従って、基本材料各アンカー物質の取付重量と推察される。

*2: NO_x吸着地味成分の量に対するアンカー物質の量があるが、代表的にはP₂O₅、SiO₂、TiO₂、Cr₂O₃と考えられる。

*3: 初期強度に対する耐久は焼成後の強度の低下率。

	ハニカム担体の種類	NO _x 吸蔵触媒成分の種類	アンカー物質の種類	アンカー物質の存在位置	アンカー物質の添加量 ハニカム単位体積当たりの重量 (単位:物ベ-2%) [*]	アンカー物質のKに対するモル比 (物ベ-2%) [*]	クラックの発生	強度の低下 [*]
NO _x 吸蔵触媒試料21	コーゼライト	K	Si	主にセル壁内	500g/L	0.16倍	値	22%
NO _x 吸蔵触媒試料22	コーゼライト	K	Si	主にセル壁内	100g/L	0.033倍	少	40%
NO _x 吸蔵触媒試料23	コーゼライト	K	Ti	主にセル壁内	407g/L	1倍	値	27%
NO _x 吸蔵触媒試料24	コーゼライト	K	Cr	主にセル壁内	38g/L	1倍	値	15%
NO _x 吸蔵触媒試料25	コーゼライト	K	P	主に触媒層中	450g/L	1.24倍	値	15%
NO _x 吸蔵触媒試料26	コーゼライト	K	Si	主に触媒層中	450g/L	1.46倍	値	19%
NO _x 吸蔵触媒試料27	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	450g/L	1.24倍	無	4%
NO _x 吸蔵触媒試料28	コーゼライト	K	Ti	主に触媒層中	407g/L	1倍	無	6%
NO _x 吸蔵触媒試料29	コーゼライト	K	Si	主にセル壁と触媒層の間	450g/L	1.24倍	無	6%
NO _x 吸蔵触媒試料30	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	500g/L	0.14倍	無	14%
NO _x 吸蔵触媒試料31	コーゼライト	K	Ti	主に触媒層中	407g/L	1倍	無	8%
NO _x 吸蔵触媒試料32	コーゼライト	K	Si	主にセル壁と触媒層の間	450g/L	0.14倍	無	8%
NO _x 吸蔵触媒試料33 (比較例)	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	0.100g/L	0.0028倍	多	53%
NO _x 吸蔵触媒試料34 (比較例)	コーゼライト	K	—	—	0.100g/L	0.0033倍	多	53%
NO _x 吸蔵触媒試料35 (比較例)	コーゼライト	Na	—	—	0g/L	—	非常に多	76%
NO _x 吸蔵触媒試料36 (比較例)	コーゼライト	Li	—	—	0g/L	—	非常に多	79%
NO _x 吸蔵触媒試料37 (比較例)	メタル	K	—	—	0g/L	—	非常に多	80%
担体のみの(参考)	コーゼライト	—	—	—	0g/L	—	多	55%
							無	2%

*1: 焼成前後の重量差より算出した。従って、基本は各アンカー物質の添加物重量と推察される。

*2: NO_x吸蔵触媒成分の量に対するアンカー物質の添加量を元素のモル数で算出し、数値。

*3: 初期強度に対する耐久試験後強度の減衰低下率。

【0074】 表1及び表2に示すとおり、本発明に基づくNO_x吸蔵触媒体1～32は、何れも、アンカー物質を含まない比較例のNO_x吸蔵触媒体33～36より、担体のクラック発生が少なく抑えられ、かつ強度低下も小さく抑えられた。

【0075】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の触媒体は、触媒成分として用いるアルカリ金属及び／又はアル

カリ土類金属と、担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を、予め触媒体内に存在させたことにより、高温に晒されても、触媒層中のアルカリ金属やアルカリ土類金属は前記物質と優先的に反応し、担体との反応は抑えられる。そして、その結果、アルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化が抑止され、触媒体の長期使用が可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J	23/14	B 0 1 J	23/18 A
	23/18		23/22 A
	23/22		23/34 A
	23/34		23/62 A
	23/62		23/64 A
	23/64		27/055 A
	23/652		27/057 A
	27/055		27/08 A
	27/057		27/10 A
	27/08		27/13 A
	27/10		27/138 A
	27/13		27/14 A
	27/138		27/185 A
	27/14		35/04 3 0 1 P
	27/185	B 0 1 D	53/36 1 0 2 B
	35/04		1 0 2 H
		B 0 1 J	23/64 1 0 3 A

(72)発明者 原田 節
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号 日
 本碍子株式会社内

F ターム (参考) 4D048 AA06 AB02 AB07 BA03X
 BA04Y BA06X BA07X BA08Y
 BA10X BA14X BA15Y BA16Y
 BA17Y BA21Y BA22Y BA23Y
 BA25X BA26Y BA27Y BA30X
 BA31Y BA33Y BA41X BA43Y
 BA44X BA46Y BB02 EA04
 4G069 AA03 BA01A BA01B BA02A
 BA02B BA04A BA04B BA05A
 BA13A BB01B BB02A BB02B
 BB04B BC01A BC02B BC03B
 BC04B BC08A BC16A BC17A
 BC22A BC26A BC27A BC50A
 BC50B BC51A BC54A BC58A
 BC58B BC59A BC60A BC71A
 BC72A BC75A BC75B BD02B
 BD03A BD05A BD05B BD07A
 BD07B BD09A BD12A BD13A
 BD14A CA03 CA08 CA13
 EA18 EA19 EB12Y EB15Y
 EC28

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A catalyst body characterized by making reactant exist in said catalyst body in a catalyst body which supports a catalyst bed containing an alkaline metal and/or alkaline-earth metals to a carrier more preferentially than main components of said alkaline metal and/or alkaline-earth metals, and said carrier.

[Claim 2]Rather than main components of said alkaline metal and/or alkaline-earth metals, and said carrier, preferentially reactant, The catalyst body according to claim 1 which is at least a kind of substance chosen from a group which consists of B, aluminum, Si, P, S, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Ga, germanium, As, Se, Br, Zr, Mo, Sn, Sb, I, and W.

[Claim 3]The catalyst body according to claim 1 which at least a kind of precious metals of Pt, Pd, and the Rh(s) contained in said catalyst bed.

[Claim 4]The catalyst body according to claim 1 which made reactant exist in said carrier more preferentially than main components of said alkaline metal and/or alkaline-earth metals, and said carrier.

[Claim 5]The catalyst body according to claim 1 which made reactant exist in said catalyst bed more preferentially than main components of said alkaline metal and/or alkaline-earth metals, and said carrier.

[Claim 6]The catalyst body according to claim 1 in which a layer which contains reactant more preferentially than main components of said alkaline metal and/or alkaline-earth metals, and said carrier was formed between said carrier and said catalyst bed.

[Claim 7]The catalyst body according to claim 1 in which said carrier is a honeycomb carrier.

[Claim 8]The catalyst body according to claim 1 whose main components of said carrier are cordierites.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the catalyst body containing the alkaline metal and alkaline-earth metals which are represented by NO_x occlusion catalyst for automobile exhaust purification especially Li, Na, K, and Ca.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, while emission control was tightened up, NO_x occlusion catalyst which can purify NO_x in exhaust gas effectively under lean atmosphere was put in practical use with the spread of a lean burn engine, direct-injection engines, etc. As a NO_x occlusion ingredient used for NO_x occlusion catalyst, rare earth, such as alkaline-earth metals, such as alkaline metals, such as K, Na, Li, and Cs, Ba, and Ca, La, Y, etc. are known, and especially Ba is used more widely than the time of utilization of NO_x occlusion catalyst. These days, addition of K which is excellent in the NO_x occlusion ability in a high temperature region is being tried.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]By the way, although NO_x occlusion catalyst is supported and constituted by the carrier which consists of an oxide stock ceramics material like cordierite, or a metallic material like a Fe-Cr-aluminum alloy, the catalyst bed containing said NO_x occlusion ingredient usually, These carriers have the alkaline metal, some alkaline-earth metals, and the problem of it especially being corroded by Li, Na, K, and Ca, and being easy to deteriorate which became activity under the elevated temperature of exhaust gas. Especially the cordierite carrier that comprises an oxide stock ceramics material has serious problems -- react to said alkaline metal and a crack occurs.

[0004]this invention is made in view of such a conventional situation, and comes out. The purpose is a catalyst body which supports the catalyst bed containing the alkaline metal and alkaline-earth metals like a α occlusion catalyst to a carrier, prevents degradation of the carrier by said alkaline metal or alkaline-earth metals, and there is in providing what enabled long-term use.

[0005]

[Means for Solving the Problem]In a catalyst body which supports a catalyst bed containing an alkaline metal and/or alkaline-earth metals to a carrier according to this invention, Catalyst body ** characterized by making reactant exist in said catalyst body more preferentially than main components of said alkaline metal and/or alkaline-earth metals, and said carrier is provided.

[0006]The state where it is not purely limited to a meaning of a "chemical reaction", but has a certain influence on another side by one operation, or both sides interact each other with a "reaction" said by this invention is included.

[0007]

[Embodiment of the Invention]this invention **** reacts to the alkaline metal and/or alkaline-earth metals which are used as a catalyst component easily, and makes reactant (such a substance is hereafter called an "anchor substance".) coexist with these beforehand in a catalyst body preferentially rather than the main components of a carrier. Thus, since the alkaline metal and alkaline-earth metals in a catalyst bed react to an anchor substance preferentially and a reaction with a carrier is suppressed by Lycium chinense even if it is exposed to an elevated temperature while a catalyst body uses it, degradation of a carrier is deterred as a result.

[0008]Also in the alkaline metal and/or alkaline-earth metals which are used as a catalyst component, since Li, Na, K, and especially Ca degrade a carrier, when these are used, it is preferred to use reactant as an anchor substance preferentially with these. Although based also on the construction material of a carrier, specifically, B, aluminum, Si, P, S, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Ga, germanium, As, Se, Br, Zr, Mo, Sn, Sb, I, W, etc. are mentioned.

[0009]From a viewpoint of nontoxic and flexibility, B, aluminum, Si, P, S, Ti, Cr, Mn, Br, Zr, Mo, Sn, and I and W are preferred, and Si, P, Ti, Cr, Mo, and W are [among these] still more preferred from a reactant viewpoint with K. Although Si and P are preferred, most in the viewpoint of carrier intensity maintenance P, While it has the character to be easy to react to K, since it is also a poisoning substance, when a noble metal component is contained in a catalyst bed, it is preferred for a noble metal component to carry out the work from which poisoning does not happen easily by choosing suitably the configuration method etc. which are described later. For the use of automobile exhaust purification, although Ti, Cr, Mo, and W do

not have familiarity, they are a substance generally used as a catalyst component, and since there is little concern of the adverse effect to the catalysis of an alkaline metal or alkaline-earth metals, they are a more suitable anchor substance. It may add independently and these anchor substances may be added combining two or more sorts.

[0010]Although a gestalt in particular is not restricted when adding an anchor substance, but there is also a thing which can be dealt with alone, a compound with other elements is usually used. With a relation with the addition technique, when adding as a solid (powder), specifically, for example An oxide etc., When adding as a fluid (solution), various solutions, such as a nitrate, sulfate, hydroxide, a chloride, ammonium salt, and organic acid salt, are used suitably, and the thing of a gestalt which does not remain in a catalyst body by processing of calcination etc. especially other than the anchor substance made into the purpose and oxygen is used suitably. the case where it uses H_3PO_4 and Si in using P as for example, an anchor substance -- silica -- sol etc. are cheap and industrially preferred. The composite of two or more kinds of anchor substances, such as TiSi_2 , is also used suitably. The following methods are mentioned as a method of arranging an anchor substance to a catalyst body.

[0011][How to arrange an anchor substance in a carrier]: This configuration method can be conveniently used, when a carrier is porosity. By immersing a carrier in the viscous comparatively low solution containing the anchor substance more than a kind as a concrete technique, the solution is made to permeate the inside of a carrier, and an anchor substance is arranged in a carrier. The technique of adding an anchor substance in a carrier beforehand in the stage which produces a carrier is also preferred. In that case, it may add in the form of a solution or an anchor substance may be added in the form of solids (powder) including an oxide.

[0012][How to arrange an anchor substance in a catalyst bed]: This configuration method is feasible regardless of whether a carrier is porosity. Although various techniques are possible and parts are enumerated below, it is not limited to them.

[0013](1) A technique with which the solution containing the anchor substance more than a kind is impregnated in the obtained carrier with a catalyst after supporting a catalyst bed to a carrier. In this technique, since the anchor substance is spread in the catalyst bed from the surface, there is a demerit that an anchor substance is easily unevenly distributed near the surface as a result, but there is also a merit of ending with one side in a simple process. Depending on the thickness and the precision of a catalyst bed, an anchor substance may reach even the inside of a carrier.

[0014](2) The technique of carrying out covering support at a carrier, after pre doping the anchor substance more than a kind to a kind of the material which constitutes a catalyst bed, or two or more sorts. in this technique, an anchor substance independent may perform a pre dope, or it may go together with other catalyst bed components -- thereby -- various

techniques like following (a) - (e) are possible.

[0015](a) A technique simultaneously pre doped using the solution which contains NO_x occlusion ingredient, an anchor substance, and the precious metals in the heat-resistant inorganic oxide represented by gammaaluminum $_2\text{O}_3$. Usually, in NO_x occlusion catalyst, in order to support a catalyst component to high distribution, a heat-resistant inorganic oxide with big specific surface area like gammaaluminum $_2\text{O}_3$ is used as a constituent of a catalyst bed. Besides NO_x occlusion ingredients as a catalyst component contained in a catalyst bed, such as an alkaline metal and alkaline-earth metals, These precede carrying out occlusion for NO_x , and it make NO and O_2 in exhaust gas react, and generate NO_2 , or, When NO_x by which occlusion was once carried out is emitted, in order to make the NO_x react to the combustible component in exhaust gas and to make it detoxicate, the precious metals, such as Pt, Pd, and Rh, are used. The alkaline metal and/or alkaline-earth metals which are NO_x occlusion ingredients in this technique, In the solution containing the above precious metals and an anchor substance, it mixes moreover, a heat-resistant inorganic oxide is calcinated after that, and NO_x occlusion ingredient, an anchor substance, and the precious metals are fixed to a heat-resistant inorganic oxide.

[0016](b) The technique of pre doping in order the solution which contains NO_x occlusion ingredient in the heat-resistant inorganic oxide represented by gammaaluminum $_2\text{O}_3$, the solution containing an anchor substance, and the solution containing the precious metals. Although an order in particular is not restricted, for example about the precious metals. If it pre dopes first, while it can use effectively most the high specific surface area of a heat-resistant inorganic oxide and the precious metals can be high-distributed, If it finally pre dopes, there is a merit that the precious-metals site to which NO_x which has flowed into the catalyst body sticks first can be established in the outermost surface with the most sufficient contacting efficiency. Also when pre doping in which order, there may be few risks of the re-elution of the direction which fixes a pre dope substance by carrying out a baking process for every pre dope by a next process. When using NO_x occlusion ingredient, an anchor substance, and two or more sorts of precious metals, it may pre dope simultaneously and a pre dope process may be established one by one.

[0017](c) A technique which combines any they are among NO_x occlusion ingredient, an anchor substance, and the precious metals, and pre dopes together as the above (a) and the interim technique with (b), or has established a pre dope order enough, and is carried out.

[0018](d) A technique which prepares separately for a heat-resistant inorganic oxide what pre

doped NO_x occlusion ingredient, the thing which pre doped the anchor substance, and the thing which pre doped the precious metals, and mixes them, or is supported to a carrier in layers one by one.

[0019](e) A technique which has been enough doped to the heat-resistant inorganic oxide separate in combining any they are among NO_x occlusion ingredient, an anchor substance, and the precious metals, and pre doping to the same heat-resistant inorganic oxide as the above (a) and the interim technique with (d) pre, and is used as it. When using NO_x occlusion ingredient, an anchor substance, and two or more sorts of precious metals, two or more sorts may be pre doped collectively, and it may pre dope to a still more separate heat-resistant inorganic oxide. This technique can also be used combining the technique of the above (c) suitably.

[0020]aforementioned (a) - (c) -- the heat-resistant inorganic oxide used as the object pre doped not being restricted to aluminum₂O₃, but also in which technique, For example, multiple oxides, such as CeO₂ [which is well used for the catalyst for automobile exhaust purification], ZrO₂, and La₂O₃ and it, may be sufficient, and the multiple oxide of they and aluminum₂O₃ may be sufficient. In adding NO_x occlusion ingredient and an anchor substance to a slurry in the form of powder, such as an oxide, For example, it may pre dope each other mutually without the above heat-resistant inorganic oxides, such as pre doping using the solution which contains an anchor substance and the precious metals in the oxide of NO_x occlusion ingredient.

[0021](3) The technique of mixing with the slurry of a direct NO_x occlusion ingredient the substance containing the anchor substance more than a kind, and carrying out covering support at a carrier. As a substance containing an anchor substance, solids, such as an oxide, other compounds, etc. of an anchor substance, may be sufficient, and fluids, such as a solution, may be sufficient.

[0022][How to form the layer containing an anchor substance between a carrier and a catalyst bed] : like the case where an anchor substance is arranged in a catalyst bed, although it is not especially restricted whether a carrier is porosity -- extremely -- high -- in porosity, it becomes difficult to form in between the interlayer containing an anchor substance thinly with a carrier and a catalyst bed. As a concrete technique, the solution with comparatively high viscosity containing an anchor substance is prepared using sol etc., By immersing a carrier in the solution, the method which may provide an interlayer or arranges said anchor substance in a catalyst bed may be applied, and the interlayer containing a heat-resistant inorganic oxide etc. and an anchor substance may be provided. Otherwise, by slurring the oxide of an anchor

substance, etc. directly and supporting them, it is also preferred to form an interlayer, in the case of slurring, the technique of adding the sol of an anchor substance also tends to form a homogeneous interlayer, and it is dramatically more preferred still. Although a technique is not restricted to these, it is preferred to fix the interlayer by drying and/or calcinating once in the stage of interlayer formation in any case, and to provide NO_x occlusion catalyst layer anew on it.

[0023]In any case of the above-mentioned arrangement technique, being impregnated, a pre dope, covering support, etc. are the purposes of immobilization each time, and drying and/or calcinating is preferred. When it fixes by calcination, it is preferred to carry out the calcination temperature within the limits of 500-800 **. When congener or an anchor substance of a different kind is made to exist in a catalyst body complexly combining two or more arrangement techniques, a carrier degradation deterrent effect is heightened further and is preferred. For example, it is also a suitable compound example to arrange as an interlayer the zeolite which contains arrangement and/or Si for Ti in a catalyst bed, and to arrange Si and/or P in a carrier.

[0024]Also when the shape in particular of a carrier where it is used for the catalyst body of this invention is not limited but the carrier of which shape, such as a monolith honeycomb, a pellet, a bead, and a ring, is used, the above degradation deterrent effects are acquired, but. Especially, an effect is the largest when the carrier (honeycomb carrier) of the honeycomb shape which comprises a breakthrough (cell) of a large number divided with the thin septum is used.

[0025]Although it is suitably applicable to the metallic foil type thing which consists of heat-resistant stainless steel, such as a thing of quality of ceramics, such as cordierite, mullite, and alumina, and a Fe-Cr-aluminum alloy, the thing fabricated to honeycomb structure using powder metallurgy, etc. as construction material of a honeycomb carrier, When the carrier which consists of cordierite which reacts to Li, Na, K, and Ca easily especially is used, a degradation deterrent effect is the largest.

[0026]Arbitrary shape, such as circular, a polygon, and a corrugated type, may be sufficient as the breakthrough shape (cell shape) of a honeycomb carrier. The outside of a honeycomb carrier is easy to be formed in specified shape suitable for the inner shape of the exhaust system to install.

[0027]Although the cell density in particular of a honeycomb carrier is not limited, either, it is preferred as catalyst support that it is the cell density of the range of 6 - 1500 cell / inch² (0.9 - 233 cell / cm²). The thickness of a septum has the preferred range of 20-2000 micrometers. In the case of a 20-200-micrometer thin wall, since diffusion of an alkaline metal and/or alkaline-earth metals is easy from the catalyst bed to the center of carrier wall thickness, the necessity

for this invention is high and a degradation deterrent effect is also large.

[0028] It is preferred to consider it as the 0.05 to 10 times as many range on the basis of the equivalent which reacts to alkaline metals, such as Li, K, Na, and Ca, and/or alkaline-earth metals which live together, and generates a compound, and also when quantity of the anchor substance made to exist in a catalyst body is made into 0.1 to 5 times as many ranges, it is much more preferred. In this case, judging per catalyst body unit volume is appropriate to the quantity of the alkaline metal and/or alkaline-earth metals which live together. In less than 0.05 time, there is no carrier degradation deterrent effect, and if 10 times are exceeded, an effect will be reaching the ceiling. In less than 0.1 time, a carrier degradation deterrent effect is small, and if 5 times are exceeded, it will become considering an effect with a high cost. As absolute magnitude of an anchor substance, it is an anchor substance element standard and 0.5-100 g/L per catalyst body unit volume is preferred. A carrier degradation deterrent effect is small, and if it supports with less than 0.5 g/L to the same carrier as NO_x occlusion catalyst

exceeding 100 g/L, when a honeycomb carrier is used, by it, we will be anxious about blinding of a cell. It is more preferred to consider it as 2-60 g/L per catalyst body unit volume from synthetic viewpoints of a carrier degradation deterrent effect, cost, support nature, etc., and it is still more preferred to consider it as 10-50 g/L.

[0029] The catalyst body of this invention is also simultaneously [with other cleaning material applied to a waste gas system, such as NO_x occlusion catalyst material which consists of another constituent, catalyst material of the another kind represented by the three way component catalyst, co-catalyst material, and HC adsorbent,] applicable. In that case, it etc. may be made intermingled in the catalyst bed of the catalyst body of this invention, and it may support in piles in layers. It may combine with them which were prepared as a separate object suitably within an exhaust system, and may use.

[0030]

[Example] Hereafter, although this invention is explained still in detail based on an example, this invention is not limited to these examples.

[0031] [Preparation of the slurry for NO_x occlusion catalyst wash coats]

(K catalyst slurry) Commercial gammaaluminum $_2\text{O}_3$ powder (specific surface area: 200m²/g), (NH_3) After being immersed in the solution which mixed $_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ solution and KNO_3 solution and stirring with a pot mill for 2 hours, moisture was made to evaporate to dryness, the dry type crack was carried out, and electric furnace calcination was carried out at 600 ** for 3 hours. in this way, the obtained -(Pt+K) predoped gammaaluminum $_2\text{O}_3$ powder -- aluminum $_2\text{O}_3$ -- the slurry for wash coats was prepared by adding sol and moisture and carrying out wet milling with a pot mill again. The quantity relation between gammaaluminum $_2\text{O}_3$, and Pt and K,

In the stage which carried out the wash coat of the slurry to the honeycomb carrier, and passed through calcination eventually. When K catalyst holding amount was 100 g/L (per honeycomb body product), Pt adjusted in the stage of mixed immersion so that 30g / cft (1.06 g/L) (weight of per honeycomb body product and Pt element base), and K might be 20 g/L (weight of per honeycomb body product and K element base). aluminum₂O₃ -- the solid content made the addition of sol the quantity which is aluminum₂O₃ conversion and becomes 5% of the weight of all the aluminum₂O₃, and it was suitably added so that it might become the viscosity in which a slurry tends to carry out a wash coat about moisture.

[0032](Na catalyst slurry) Na catalyst slurry was prepared like said K catalyst slurry except having replaced with KNO₃ solution and having set the amount of Na as 11.8 g/L using NaNO₃ solution.

[0033](Li catalyst slurry) Li catalyst slurry was prepared like K catalyst slurry except having replaced with KNO₃ solution and having set the amount of Li(s) as 3.6 g/L using LiNO₃ solution.

[0034][Sample preparation]

(Example 1) The cordierite honeycomb carrier (septum thickness: 6 mil (0.15 mm), cell density: 400cps (62 cells / cm²), 30% of porosity) was first immersed in H₃PO₄ solution. Since a carrier was porosity, H₃PO₄ solution permeated the inside of a cell wall. The carrier was dried after blowing off the excessive liquid in a cell. The holding amount of H₃PO₄ was adjusted so that the number of mols of P element per honeycomb carrier unit volume might be 0.67 time the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind. When insufficient to the holding amount of the request by one-time immersion and desiccation, the process of immersion and desiccation was repeated until it reached. The obtained honeycomb body was calcinated at 700 ** with the electric furnace for 1 hour. It is said K catalyst slurry (with "said K catalyst slurry" henceforth.) after calcination and to this honeycomb body. The original slurry (slurry which is not adding change to preparation) explained by the above-mentioned [preparation of the slurry for NO_x occlusion catalyst wash coats] shall be pointed out. The wash coat was carried out, and the process to dry was repeated if needed until K catalyst holding amount became 100 g/L. Then, it calcinated at 600 ** with the electric furnace again for 1 hour, and NO_x occlusion catalyst object 1 was acquired.

[0035](Example 2) $\frac{1}{2}$ (NH₄)₂ [TiO(C₂O₄)₂] solution was used instead of H₃PO₄ solution, (NH₄)₂ [TiO(C₂O₄)₂]. It adjusted so that the number of mols of the Ti elements per honeycomb carrier unit volume might be 0.1 time the number of mols of K

element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind, And $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ solution and drying, NO_x occlusion catalyst object 2 was acquired like said Example 1 except having calcinated at 700 °C for 1 hour.

[0036](Example 3) the same cordierite honeycomb carrier as having used in said Example 1 -- TiO_2 -- the wash coat of the slurry which mixed and obtained sol and TiO_2 powder was carried out, and it dried. the holding amount of TiO_2 -- the number of mols of the Ti elements per honeycomb carrier unit volume -- (-- TiO_2 -- doubling both with the thing originating in sol, and the thing originating in TiO_2 powder --) -- it adjusted so that an equivalent amount might be looked like [the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind] and it might become. When insufficient to the holding amount of the request by one-time immersion and desiccation, the process of immersion and desiccation was repeated until it reached. The obtained honeycomb body was calcinated at 700 °C with the electric furnace for 1 hour, and the TiO_2 interlayer was formed. After calcination, the process which carries out the wash coat of said K catalyst slurry to this honeycomb body, and is dried was repeated if needed until K catalyst holding amount became 100 g/L. Then, it calcinated at 600 °C with the electric furnace again for 1 hour, and NO_x occlusion catalyst object 3 was acquired.

[0037](Example 4) It replaced with said K catalyst slurry, and NO_x occlusion catalyst object 4 was acquired like Example 3 except using said Na catalyst slurry.

[0038](Example 5) It replaced with said K catalyst slurry, and NO_x occlusion catalyst object 5 was acquired like Example 3 except using said Li catalyst slurry.

[0039](Example 6) the method of preparation of said K catalyst slurry -- aluminum₂O₃ -- replacing with sol -- TiO_2 -- the rest prepared K catalyst slurry similarly using sol. TiO_2 -- when carrying out wash coat support behind, the addition of sol was adjusted so that the number of mols of the Ti elements per honeycomb carrier unit volume might look an equivalent amount like [the number of mols of K element] and might become. The process which carries out the wash coat of the obtained slurry to the same cordierite honeycomb carrier as having used in said Example 1, and is dried is repeated if needed until K catalyst holding amount will be 100 g/L.

It calcinated at 600 °C for 1 hour, without after that, and NO_x occlusion catalyst object 6 was acquired.

[0040](Example 7) When $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ solution and KNO_3 solution are mixed with said K

catalyst slurry method of preparation, $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ solution simultaneously, K catalyst slurry which consists of (Pt+K+Ti)-predoped gammaaluminum $_2\text{O}_3$ powder was obtained. Under the present circumstances, the quantity relation between gammaaluminum $_2\text{O}_3$, Pt, K, and Ti, In the stage which carried out the wash coat of the slurry to the honeycomb carrier, and passed through calcination eventually. When K catalyst holding amount is 100 g/L (per honeycomb body product), it adjusted in the stage of mixed immersion so that Pt might resemble 30g / cft (1.06 g/L) (weight of per honeycomb body product and Pt element base), K might look an equivalent amount like [the number of mols of K element] about 20 g/L (weight of per honeycomb body product and K element base), and Ti and the number of mols of Ti elements might become. The process which carries out the wash coat of the obtained slurry to the same cordierite honeycomb carrier as having used in said Example 1, and is dried is repeated if needed until K catalyst holding amount will be 100 g/L. It calcinated at 600 ** for 1 hour, without after that, and NO_x occlusion catalyst object 7 was acquired.

[0041](Example 8) TiO_2 powder was added to K catalyst slurry obtained with said K catalyst slurry method of preparation. the addition was adjusted so that the number of mols of the Ti elements per honeycomb carrier unit volume might look an equivalent amount like [the number of mols of K element] and might become. K catalyst holding amount repeats the process which carries out the wash coat of the obtained slurry to the same cordierite honeycomb carrier as having used in said Example 1, and is dried if needed until it will be 100 g/L (a part for + addition TiO_2 powder) of an ingredient from the first. It calcinated at 600 ** for 1 hour, without after that, and the NO_x occlusion catalyst object 8 was acquired.

[0042](Example 9) NO_x occlusion catalyst object 9 was acquired like said Example 8 except having adjusted the addition of TiO_2 powder so that the number of mols of the Ti elements per honeycomb carrier unit volume might be 0.1 time the number of mols of K element.

[0043](Example 10) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ solution was used instead of $_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ solution (NH_4), And the holding amount of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ the number of mols of the Cr elements per honeycomb carrier unit volume, NO_x occlusion catalyst object 10 was acquired like said Example 2 except having adjusted so that it might be 0.1 time the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0044](Example 11) It replaces with a cordierite honeycomb carrier as a carrier, NO_x occlusion catalyst object 11 was acquired like said Example 3 except having used the metal honeycomb carrier (the product made from Fe-Cr-aluminum system metal foil, septum thickness: 2 mil (0.05 mm), cell density:370cps (57.5 cells / cm²)).

[0045](Example 12) The holding amount of H₃PO₄ the number of mols of P element per honeycomb carrier unit volume, NO_x occlusion catalyst object 12 was acquired like said Example 1 except having adjusted so that it might be 2.21 times the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0046](Example 13) The holding amount of H₃PO₄ the number of mols of P element per honeycomb carrier unit volume, NO_x occlusion catalyst object 13 was acquired like said Example 1 except having adjusted so that it might be 1.52 times the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0047](Example 14) The holding amount of H₃PO₄ the number of mols of P element per honeycomb carrier unit volume, NO_x occlusion catalyst object 14 was acquired like said Example 1 except having adjusted so that it might be 1.24 times the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0048](Example 15) The holding amount of H₃PO₄ the number of mols of P element per honeycomb carrier unit volume, NO_x occlusion catalyst object 15 was acquired like said Example 1 except having adjusted so that it might be 0.14 time the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0049](Example 16) The holding amount of H₃PO₄ the number of mols of P element per honeycomb carrier unit volume, NO_x occlusion catalyst object 16 was acquired like said Example 1 except having adjusted so that it might be 0.028 time the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0050](Example 17) instead of [of H₃PO₄ solution] -- silica -- having used sol. and silica -- NO_x occlusion catalyst object 17 was acquired like said Example 1 except having adjusted the holding amount of sol so that the number of mols of the Si element per honeycomb carrier unit volume might be 2.61 times the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0051](Example 18) silica -- NO_x occlusion catalyst object 18 was acquired like said Example 17 except having adjusted the holding amount of sol so that the number of mols of the Si element per honeycomb carrier unit volume might be 1.79 times the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0052](Example 19) silica -- NO_x occlusion catalyst object 19 was acquired like said Example 17 except having adjusted the holding amount of sol so that the number of mols of the Si element per honeycomb carrier unit volume might be 1.46 times the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0053](Example 20) silica -- NO_x occlusion catalyst object 20 was acquired like said Example 17 except having adjusted the holding amount of sol so that the number of mols of the Si element per honeycomb carrier unit volume might be 0.79 time the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0054](Example 21) silica -- NO_x occlusion catalyst object 21 was acquired like said Example 17 except having adjusted the holding amount of sol so that the number of mols of the Si element per honeycomb carrier unit volume might be 0.16 time the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0055](Example 22) silica -- NO_x occlusion catalyst object 22 was acquired like said Example 17 except having adjusted the holding amount of sol so that the number of mols of the Si element per honeycomb carrier unit volume might be 0.033 time the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0056](Example 23) The holding amount of $\frac{1}{2}$ [TiO(C₂O₄)₂] (NH₄), NO_x occlusion catalyst object 23 was acquired like said Example 2 except having adjusted so that the number of mols of the Ti elements per honeycomb carrier unit volume might look an equivalent amount like [the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind] and might become.

[0057](Example 24) The holding amount of Cr(NO₃)₃ the number of mols of the Cr elements per honeycomb carrier unit volume, NO_x occlusion catalyst object 24 was acquired like said Example 10 except having adjusted so that an equivalent amount might be looked like [the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind] and it might become.

[0058](Example 25) When $\frac{1}{2}$ (NH₃) Pt(NO₂)₂ solution and KNO₃ solution are mixed with said K catalyst slurry method of preparation, By mixing H₃PO₄ solution simultaneously, K catalyst slurry which consists of (Pt+K+P)-predoped gammaaluminum₂O₃ powder was obtained. Under the present circumstances, the quantity relation between gammaaluminum₂O₃, Pt, K, and P, In the stage which carried out the wash coat of the slurry to the honeycomb carrier, and passed through calcination eventually. When K catalyst holding amount is 100 g/L (per honeycomb body product), It adjusted in the stage of mixed immersion so that Pt might become 30 g/cft (1.06 g/L) (weight of per honeycomb body product and Pt element base) and the number of

mols of P element of K might be 1.24 times the number of mols of K element about 20 g/L (weight of per honeycomb body product and K element base), and P. The process which carries out the wash coat of the obtained slurry to the same cordierite honeycomb carrier as having used in said Example 1, and is dried is repeated if needed until K catalyst holding amount will be 100 g/L.

It calcinated at 600 °C for 1 hour, without after that, and NO_x occlusion catalyst object 25 was acquired.

[0059](Example 26) the method of preparation of said K catalyst slurry -- aluminum₂O₃ -- replacing with sol -- SiO₂ -- the rest prepared K catalyst slurry similarly using sol. SiO₂ -- when the addition of sol carried out wash coat support behind, the number of mols of the Si element per honeycomb carrier unit volume adjusted it so that it might be 1.46 times the number of mols of K element. The process which carries out the wash coat of the obtained slurry to the same cordierite honeycomb carrier as having used in said Example 1, and is dried is repeated if needed until K catalyst holding amount will be 100 g/L.

It calcinated at 600 °C for 1 hour, without after that, and NO_x occlusion catalyst object 26 was acquired.

[0060](Example 27) The same cordierite honeycomb carrier as having used in said Example 1 was first immersed in H₃PO₄ solution. Since a carrier was porosity, H₃PO₄ solution permeated the inside of a cell wall. The carrier was dried after blowing off the excessive liquid in a cell. The holding amount of H₃PO₄ was adjusted so that the number of mols of P element per honeycomb carrier unit volume might be 1.24 times the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind. When insufficient to the holding amount of the request by one-time immersion and desiccation, the process of immersion and desiccation was repeated until it reached. The obtained honeycomb body was calcinated at 700 °C with the electric furnace for 1 hour. After calcination, the process which carries out the wash coat of the same slurry as the slurry obtained in said Example 6 to this honeycomb body, and is dried was repeated if needed until K catalyst holding amount became 100 g/L. Then, it calcinated at 600 °C with the electric furnace again for 1 hour, and NO_x occlusion catalyst object 27 was acquired.

[0061](Example 28) The same cordierite honeycomb carrier as having used in said Example 1 was first immersed in H₃PO₄ solution. Since a carrier was porosity, H₃PO₄ solution permeated the inside of a cell wall. The carrier was dried after blowing off the excessive liquid in a cell.

The holding amount of H_3PO_4 was adjusted so that the number of mols of P element per honeycomb carrier unit volume might be 1.24 times the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind. When insufficient to the holding amount of the request by one-time immersion and desiccation, the process of immersion and desiccation was repeated until it reached. The obtained honeycomb body was calcinated at 700 °C with the electric furnace for 1 hour. After calcination and this honeycomb body -- zeolite and silica -- the wash coat of the slurry which mixed and obtained sol was carried out, and it dried. The holding amount of SiO_2 was adjusted so that the number of mols of the Si element per honeycomb carrier unit volume might be 1.46 times the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind. When insufficient to the holding amount of the request by one-time immersion and desiccation, the process of immersion and desiccation was repeated until it reached. The obtained honeycomb body was calcinated at 700 °C with the electric furnace for 1 hour. After calcination, the process which carries out the wash coat of said K catalyst slurry to this honeycomb body, and is dried was repeated if needed until K catalyst holding amount became 100 g/L. Then, it calcinated at 600 °C with the electric furnace again for 1 hour, and NO_x occlusion catalyst object 28 was acquired.

[0062](Example 29) The holding amount of H_3PO_4 the number of mols of P element per honeycomb carrier unit volume, NO_x occlusion catalyst object 29 was acquired like said Example 27 except having adjusted so that it might be 0.14 time the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0063](Example 30) The holding amount of H_3PO_4 the number of mols of P element per honeycomb carrier unit volume, NO_x occlusion catalyst object 30 was acquired like said Example 28 except having adjusted so that it might be 0.14 time the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0064](Example 31) The holding amount of H_3PO_4 the number of mols of P element per honeycomb carrier unit volume, NO_x occlusion catalyst object 31 was acquired like said Example 1 except having adjusted so that it might be 0.0028 time the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0065](Example 32) silica -- NO_x occlusion catalyst object 32 was acquired like said Example 17 except having adjusted the holding amount of sol so that the number of mols of the Si element per honeycomb carrier unit volume might be 0.0033 time the number of mols of K element contained in K catalyst which carries out wash coat support behind.

[0066](Comparative example 1) The process which carries out the wash coat of said K catalyst

slurry to the same cordierite honeycomb carrier as having used in said Example 1, and is dried was repeated if needed until K catalyst holding amount became 100 g/L. Then, it calcinated at 600 ** with the electric furnace for 1 hour, and NO_x occlusion catalyst object 33 was acquired.

[0067](Comparative example 2) The process which carries out the wash coat of said Na catalyst slurry to the same cordierite honeycomb carrier as having used in said Example 1, and is dried was repeated if needed until Na catalyst holding amount became 100 g/L. then, it calcinates at 600 ** with an electric furnace for 1 hour -- NO_x occlusion catalyst object 34 was acquired.

[0068](Comparative example 3) The process which carries out the wash coat of said Li catalyst slurry to the same cordierite honeycomb carrier as having used in said Example 1, and is dried was repeated if needed until Li catalyst holding amount became 100 g/L. then, it calcinates at 600 ** with an electric furnace for 1 hour -- NO_x occlusion catalyst object 35 was acquired.

[0069](Comparative example 4) The process which carries out the wash coat of said K catalyst slurry to the same metal honeycomb carrier as having used in said Example 11, and is dried was repeated if needed until K catalyst holding amount became 100 g/L. Then, it calcinated at 600 ** with the electric furnace for 1 hour, and NO_x occlusion catalyst object 36 was acquired.

[0070][Durability test] The acceleration durability of the NO_x occlusion catalyst objects 1-36 acquired by making it above was carried out at 850 ** for 30 hours, making moisture live together 10% with an electric furnace. The acceleration durability of the cordierite honeycomb carrier which nothing supports was similarly carried out as reference.

[0071][Carrier degradation deterrent effect evaluation] The existence of the crack generation of the carrier after a durability test and some were investigated by the microstructure observation by an electron microscope about NO_x occlusion catalyst objects 1-36. Similarly about what uses the anti-chip box intensity after the first stage and a durability test, and a metal honeycomb carrier about what uses a cordierite honeycomb carrier, the comparative examination of the tensile strength of the foil plate after the first stage and a durability test was carried out. Those results were summarized at the following table.

[0072]

[Table 1]

	ハニカム型体の種類	NO _x 吸蔵担媒成分の種類	アンカー物質の種類	アンカー物質の存在位置	アンカー物質の添加量		クラックの発生	強度の低下
					ハニカム単位体積当たりの重量(酸化物ベース) ¹⁾	アンカー物質のKに対するモル比(酸化物ベース) ²⁾		
NO _x 吸蔵担媒本1	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	24.1g/L	0.07倍	無	16%
NO _x 吸蔵担媒本2	コーゼライト	K	Ti	主にセル壁内	4.07g/L	0.1倍	少	87%
NO _x 吸蔵担媒本3	コーゼライト	K	Ti	主にセル壁と軸層の中間	40.7g/L	1倍	値	24%
NO _x 吸蔵担媒本4	コーゼライト	Na	Ti	主にセル壁と軸層の中間	40.7g/L	1倍	値	30%
NO _x 吸蔵担媒本5	コーゼライト	Li	Ti	主にセル壁と軸層の中間	40.7g/L	1倍	値	31%
NO _x 吸蔵担媒本6	コーゼライト	K	Ti	主に軸層中	40.7g/L	1倍	値	32%
NO _x 吸蔵担媒本7	コーゼライト	K	Ti	主に軸層中	40.7g/L	1倍	値	28%
NO _x 吸蔵担媒本8	コーゼライト	K	Ti	主に軸層中	40.7g/L	1倍	値	30%
NO _x 吸蔵担媒本9	コーゼライト	K	Ti	主に軸層中	4.07g/L	0.1倍	少	35%
NO _x 吸蔵担媒本10	コーゼライト	K	Cr	主にセル壁内	3.88g/L	0.1倍	少	38%
NO _x 吸蔵担媒本11	メタル	K	Ti	主にセル壁と軸層の中間	40.7g/L	1倍	値	10%
NO _x 吸蔵担媒本12	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	80.0g/L	2.21倍	無	11%
NO _x 吸蔵担媒本13	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	55.0g/L	1.52倍	無	9%
NO _x 吸蔵担媒本14	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	45.0g/L	1.24倍	無	8%
NO _x 吸蔵担媒本15	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	5.00g/L	0.14倍	無	23%
NO _x 吸蔵担媒本16	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	1.00g/L	0.028倍	無	40%
NO _x 吸蔵担媒本17	コーゼライト	K	Si	主にセル壁内	80.0g/L	2.61倍	無	9%
NO _x 吸蔵担媒本18	コーゼライト	K	Si	主にセル壁内	55.0g/L	1.79倍	無	10%
NO _x 吸蔵担媒本19	コーゼライト	K	Si	主にセル壁内	45.0g/L	1.46倍	無	11%
NO _x 吸蔵担媒本20	コーゼライト	K	Si	主にセル壁内	24.1g/L	0.79倍	無	20%

*1: 焼成後の重量差より算出した。従って、基本表は各アンカー物質の酸化物重量と推察される。

*2: NO_x吸蔵担媒成分の酸化するアンカー物質もあるが、代数的にはP₂O₅, SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃と考えられる。

*3: 初期強度に対する耐久試験後強度の強度低下率。

[0073]

[Table 2]

	ハニカム柱体の種類	NO _x 吸蔵触媒成分の種類	アンカー物質の種類	アンカー物質の存在位置	アンカー物質の添加量		クラックの発生	強度の低下 [※]
					アンカー単位体積当たりの重量(酸化物ベース) ^{※1}	アンカー物質のKに対するモル比(元素ベース) ^{※2}		
NO _x 吸蔵触媒本体 21	コーゼライト	K	Si	主にセリ壁内	500g/L	0.16 倍	値	29%
NO _x 吸蔵触媒本体 22	コーゼライト	K	Si	主にセリ壁内	100g/L	0.038 倍	少	49%
NO _x 吸蔵触媒本体 23	コーゼライト	K	Ti	主にセリ壁内	407g/L	1 倍	値	30%
NO _x 吸蔵触媒本体 24	コーゼライト	K	Cr	主にセリ壁内	380g/L	1 倍	値	18%
NO _x 吸蔵触媒本体 25	コーゼライト	K	P	主に触媒層中	450g/L	1.24 倍	値	16%
NO _x 吸蔵触媒本体 26	コーゼライト	K	Si	主に触媒層中	450g/L	1.46 倍	値	19%
NO _x 吸蔵触媒本体 27	コーゼライト	K	P	主にセリ壁内	450g/L	1.24 倍	無	4%
			Ti	主に触媒層中	407g/L	1 倍		
NO _x 吸蔵触媒本体 28	コーゼライト	K	P	主にセリ壁内	450g/L	1.24 倍	無	5%
			Si	主にセリ壁と触媒層の間	450g/L	1.46 倍		
NO _x 吸蔵触媒本体 29	コーゼライト	K	P	主にセリ壁内	500g/L	0.14 倍	無	14%
			Ti	主に触媒層中	407g/L	1 倍		
NO _x 吸蔵触媒本体 30	コーゼライト	K	P	主にセリ壁内	500g/L	0.14 倍	無	8%
			Si	主にセリ壁と触媒層の間	450g/L	1.46 倍		
NO _x 吸蔵触媒本体 31	コーゼライト	K	P	主にセリ壁内	0.100g/L	0.0028 倍	多	53%
NO _x 吸蔵触媒本体 32	コーゼライト	K	Si	主にセリ壁内	0.100g/L	0.0038 倍	多	53%
NO _x 吸蔵触媒本体 33 (比較例)	コーゼライト	K	—	—	0g/L	—	非常に多	76%
NO _x 吸蔵触媒本体 34 (比較例)	コーゼライト	Na	—	—	0g/L	—	非常に多	79%
NO _x 吸蔵触媒本体 35 (比較例)	コーゼライト	Li	—	—	0g/L	—	非常に多	80%
NO _x 吸蔵触媒本体 36 (比較例)	メタル	K	—	—	0g/L	—	多	58%
拒絶のみ (参考)	コーゼライト	—	—	—	0g/L	—	無	2%

*1: 焼成前後の重量差より算出した。従って、基本的に各アンカー物質の酸化物重量と推察される。

*2: 複数の酸化物形態を有するアンカー物質もあるが、代用にはP₂O₅、SiO₂、TiO₂、Cr₂O₃と考えられる。

*3: NO_x吸蔵触媒成分の量に対するアンカー物質の添加量を元素のモル比で算出した数値。

*4: 初期強度に対する耐久試験後強度の相対低下率。

[0074] From NO_x occlusion catalyst objects 33-36 of the comparative example in which NO_x occlusion catalyst objects 1-32 based on this invention all do not contain an anchor substance,

the crack generation of the carrier was suppressed few and strength reduction was also small stopped as shown in Table 1 and 2.

[0075]

[Effect of the Invention]As explained above, the catalyst body of this invention reactant by having made it exist in a catalyst body beforehand more preferentially than the alkaline metal and/or alkaline-earth metals which are used as a catalyst component, and the main components of a carrier, Even if exposed to an elevated temperature, the alkaline metal and alkaline-earth metals in a catalyst bed react to said substance preferentially, and the reaction with a carrier is suppressed. And as a result, degradation of the carrier by an alkaline metal or alkaline-earth metals is deterred, and long-term use of a catalyst body is attained.

[Translation done.]